

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 33 16 224 A 1

⑤1 Int. Cl. 3:
C 08 L 27/06
C 08 L 33/08

②1 Aktenzeichen: P 33 16 224.7
②2 Anmeldetag: 4. 5. 83
④3 Offenlegungstag: 8. 11. 84

DE 33 16 224 A 1

⑦1 Anmelder:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦2 Erfinder:
Stützel, Bernhard, Dr.; Küpper, Friedrich-Wilhelm,
Dr.; Oberholz, Alfred, Dr.; Wieland, Alfred, Dr., 4370
Marl, DE

Bibliothek
Bur. Ind. Eigendom
11 Okt. 1984

⑤4 Transparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid

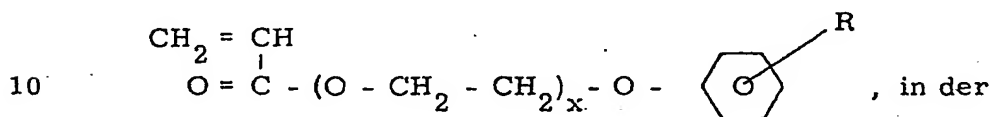
Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid enthalten als schlagzähmachende Komponente homo- und copolymerer Acrylsäureester von Oxethylaten des Phenol oder substituierter Phenole, wobei der Unterschied der Brechungsindizes n_{20}^D/D (bei 20°C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzähmachender Komponente $\pm 0,01$ ist, gegebenenfalls können auch Mischungen mit anderen Acrylsäureestern in den Formmassen enthalten sein. Sie sind wenig aufwendig in der Herstellung und zeigen neben Transparenz und Witterungsstabilität auch verbesserte Schlagfestigkeit.

DE 33 16 224 A 1

COPY

Patentansprüche:

1. Transparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid oder zumindest 80 Gewichtsprozent aus Vinylchlorid-Einheiten bestehenden Mischpolymerisaten, enthaltend als schlagzähmachende Komponente Homo- und Copolymere von Monomeren der folgenden Formel



x Werte von 1 bis 4 annehmen und R = H, CH₃ und Cl bedeuten, kann, wobei der Unterschied der Brechungsindices n_D^{20} (bei 20 °C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzähmachender Komponente maximal $\pm 0,01$ ist, und gegebenenfalls

2. Transparente schlagzähe Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 20 daß sie die schlagzähmachende Komponente in Mengen von 3 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung aus Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridmischpolymerisat und schlagzähmachende Komponente, enthalten.
- 25 3. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1, und 2, dadurch gekennzeichnet,
- daß sie die schlagzähmachende Komponente in Mengen von 6 bis 15 Gewichtsprozent enthält.

4. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die schlagzäh machende Komponente in Mengen von 8 bis 12 Gewichtsprozent enthalten.

5. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die schlagzäh machende Komponente 0 bis 30 Gewichtsprozent aliphatische Acrylsäureester mit 4 bis 10 C-Atomen im Alkoholrest enthält.

6. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied der Brechungsindizes n_D^{20} (bei 20 °C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzäh machender Komponente maximal $\pm 0,005$ ist.

7. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied der Brechungsindizes n_D^{20} (bei 20 °C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzäh machender Komponente maximal $\pm 0,002$ beträgt.

8. Transparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der angegebenen Formel x gleich 2 oder 3 und R gleich H sein soll.

BAD ORIGINAL

1 COPY

Transparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schlagfeste transparente Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid oder 80 Gewichtsprozent aus Vinylchlorid-Einheiten bestehenden Mischpolymerisaten.

5 Es ist bekannt, daß die Schlagfestigkeit von Polyvinylchlorid verbessert werden kann, wenn man die Polymerisation des Vinylchlorids in Gegenwart eines Kautschuks ausführt oder wenn man Polyvinylchlorid mit Kautschukanteilen abmischt. Die erhaltenen Produkte sind im allgemeinen opak.

10

Formmassen aus modifiziertem Polyvinylchlorid, die Schlagzähigkeit und dennoch eine gewisse Transparenz aufweisen, sind in der Literatur aber auch bereits beschrieben worden.

15 So werden in der DE-AS 20 13 020 transparente Ppropfmischpolymerisate beschrieben, zu deren Herstellung zunächst eine Monomerenmischung aus Styrol oder α -Methylstyrol in Gegenwart von vernetzend wirkenden Comonomeren und von Acryl- und Methacrylsäurenitril oder von Acryl- und Methacrylsäureester auf ein Butyl- oder 2-
20 Ethylhexylacrylat-Polymerisat ppropfpolymerisiert wird und anschließend in Gegenwart des so entstandenen Ppropfpolymeren die Polymerisation des Vinylchlorids in Suspension erfolgt. Abgesehen davon, daß die beschriebene Verfahrensweise zur Herstellung der kautschukelastischen Phase durch die Vielzahl der Schritte und der
25 Komponenten aufwendig ist, sind die in den Beispielen ausgewiesenen Kerbschlagzähigkeitswerte vergleichsweise niedrig.

Transparente schlagzähe Polyvinylchlorid-Formmassen werden auch in der DE-PS 26 21 522 beschrieben. Diese Formmassen bestehen

aus 3 Komponenten, nämlich einem Vinylchloridhomo- oder Copoly-
meren, einem Pfropfcopolymeren, bei dem auf einen Butadienkau-
tschuk Methylmethacrylat und Styrol aufzupropfen sind, und schließ-
lich einem Copolymeren aus α -Methylstyrol, Methylmethacrylat,
5 Acrylnitril und gegebenenfalls einem weiteren copolymerisierbaren
Monomeren. Zum einen handelt es sich hier um ein aufwendiges
Mehrstufenverfahren, bei dem nach Angaben des Anmelders die Rei-
henfolge der Zugabe der zahlreichen Komponenten schon bei der Her-
stellung des Kautschukanteils außerordentlich kritisch ist, zum an-
10 deren wird eine Vielzahl von Komponenten eingesetzt und schließ-
lich sind die erhaltenen Formmassen aufgrund des Butadienanteils
nicht witterungsstabil (vgl. DE-AS 20 13 020, Spalte 1, Zeile 60 ff.).

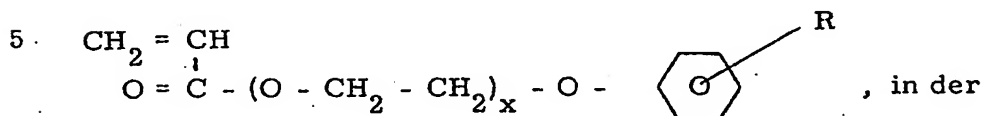
Nicht mit diesem Nachteil der mangelnden Witterungsstabilität behaf-
15 tet sind Formmassen, bei denen zur Erhöhung der Schlagfestigkeit
des Polyvinylchlorids chloriertes Polyethylen zugesetzt wird, wie es
z. B. in der DE-PS 24 56 278 beschrieben wird. Nachteilig sind hier
die engen Grenzen des Chlorgehaltes (38 bis 42 %), die verfahrens-
technisch nur schwierig einzuhalten sind; hinzu kommt, daß nur kleine
20 Kerbschlagzähigkeiten zu erreichen sind. So werden z. B. bei Zu-
satz von 10 Gewichtsprozent des speziellen chlorierten Polyethylens
nur Kerbschlagzähigkeiten von 7 bis 8 erreicht.

Angesichts der geschilderten Nachteile des Standes der Technik be-
25 stand die Aufgabe der Erfindung darin, transparente und witterungs-
stabile Formmassen mit verbesserter Schlagfestigkeit zur Verfügung
zu stellen, zu deren Herstellung nur ein vergleichsweise geringer
Aufwand notwendig ist.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieses Ziel erreicht
wird, wenn transparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von
Polyvinylchlorid oder zumindest 80 Gewichtsprozent aus Vinylchlorid-

. 5.

Einheiten bestehenden Mischpolymerisaten, als schlagzäh machende Komponente Homo- und Copolymere von Monomeren der folgenden Formel



x Werte von 1 bis 4 annehmen und R = H, CH₃ und Cl bedeuten kann, wobei der Unterschied der Brechungsindices n_D^{20} (bei 20 °C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzäh machender Komponente $\pm 0,01$ ist, enthalten.

Zweckmäßigerweise enthalten die Formmassen die schlagzäh machende Komponente in Mengen von 3 bis 30, vorzugsweise von 6 bis 16, insbesondere von 8 bis 12 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung aus Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridmischpolymerisat und schlagzäh machende Komponente.

Vorzugsweise ist ferner der Unterschied der Brechungsindices n_D^{20} (bei 20 °C, gemessen mit der Na-D-Linie) zwischen Basispolymer und schlagzäh machender Komponente $\pm 0,005$, insbesondere auf $\pm 0,002$, zu begrenzen.

Homo- und copolymere Acrylsäureester von Oxethylaten des Phenols sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind solche mit x = 2 bzw. 3. Die schlagzäh machende Komponente sollte ein mittleres Molgewicht von $M_w = 5 \times 10^4$ bis 10^7 aufweisen und kann 0 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0 bis 10 Gewichtsprozent, von Acrylestern aliphatischer unverzweigter oder - bei mehr als 6 C-Atomen - aliphatischer endständig verzweigter Alkohole mit 4 bis 10 C-Atomen als einpolymerisierte Comonomere enthalten.

Die schlagzäh machende Komponente kann auch in Gegenwart von 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Gewichtsprozent, vernetzend wirkender Verbindungen hergestellt worden sein oder vor ihrer Einarbeitung mit vernetzend wirkenden Verbindungen umgesetzt werden. Als Vernetzer können beispielsweise Diallylphthalat, Malcinsäurediallylester und Divinylbenzol dienen.

Die Polymerisation des Vinylchlorids kann in üblicher Weise vor sich gehen. Es können dabei beliebig die Verfahren der Massepolymerisation, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation angewendet werden, wie sie beispielsweise in der Monographie von Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1965) auf den Seiten 1 bis 59 beschrieben sind.

Durch die Verwendung der schlagfestmachenden Polymeren aus Acrylestern von Oxethylaten des Phenols bzw. substituierter Phenole werden die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen mit guter Transparenz und teilweise erheblich verbesserten Kerbschlagzähigkeiten auf einfachere Weise erhalten als nach den Verfahren des Standes der Technik. Letztere erfordern den Einsatz von Polymeren, die aus mehreren Komponenten aufgebaut sind und entsprechend nur unter erheblichem Aufwand und mit Schwierigkeiten hergestellt werden können.

Die Monomeren zur Herstellung der erfindungsgemäß dem Polyvinylchlorid zuzusetzenden Weichkomponenten sind dagegen leicht und damit wirtschaftlich aus den durch Ethylenoxidanlagerung der entsprechenden Phenole zugänglichen Oxethylaten erhältlich, indem man letztere durch Direktveresterung oder Umesterung mit Acrylsäure bzw. deren Estern in die gewünschten Verbindungen überführt. Sowohl hinsichtlich der Oxethylierung von Phenolen als auch der Her-

ORIGINAL INSPECTED

COPY

.7.

stellung monomerer Acrylester sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, aus der beispielsweise die Übersichtsartikel in M. J. Schick, "Nonionic Surfactant" Vol. I (1967) und in J. K. Haken, "Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification" (1967), Noyes Development Co., erwähnt seien.

Zum Teil sind die Acrylatmonomeren und die daraus erhältlichen Polymeren bereits beschrieben. So wurden Phenoxyethylacrylat und Phenoxyethoxyethylacrylat bereits früher synthetisiert und auf verschiedene Weise polymerisiert (vgl. US-PSS 2 396 434, 2 458 888 sowie J. Org. Chem. 14 (1949) 1094). Die mögliche Eignung derartiger Polymerer als Weichkomponente von schlagfesten transparenten PVC-Formmassen wurde weder damals noch in der Zwischenzeit erkannt. Selbst in der DE-PS 28 46 573, die ein Verfahren zur Herstellung heißhärtbarer Kunststoffmassen zum Ersatz von Polyvinylchlorid-Plastisolen beschreibt, wird der erfindungsgemäße Anwendungsbereich nicht erkannt. Stets war in der Vergangenheit der Anlaß für die Verwendung von 2-Phenolxy-(polyethoxy)-ethylacrylaten deren geringer Dampfdruck unter Verarbeitungsbedingungen der beanspruchten Massen oder der Wunsch, über die polaren Molekülbestandteile anwendungstechnische Eigenschaften (wie z. B. die Anfärbbarkeit) gezielt zu beeinflussen.

Die als schlagzäh machende Komponente erfindungsgemäß einzusetzen, den Polymeren lassen sich durch übliche Polymerisation in Masse, in Lösung oder in Emulsion aus den o. a. Monomeren herstellen in analoger Weise, wie dies in der Monographie Acrylic Resins von Horn, Reinhold Publishing Corp. (1960), Seiten 26 bis 29, oder in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage (1961), Band 14, Teil 1, Seite 1010 ff., beschrieben ist.

Besonders zweckmäßig ist die Herstellung der Polymeren durch Emulsionspolymerisation.

COPY

. 8 .

Als Emulgatoren lassen sich die bekannten Typen einsetzen. Es kommen insbesondere ionogene infrage, z. B. Alkylsulfonate, wie Natriumstearylsulfonat, Natriumyoleylsulfonat. Weiterhin kommen Alkylsulfate, wie Natriumlaurylsulfat, Natriumstearylsulfat und

5 Natriumoleylsulfat, sowie Salze von Carbonsäuren, wie Natriumcaprinat, Natriumlaurat, Natriummyristat und Natriumpalmitat, infrage. Ebenso können die o. g. Verbindungsklassen mit statistischen Verteilungen der aliphatischen Kettenlängen von C_{12} - C_{18} eingesetzt werden.

10

Auch Arylalkylsulfonate; z. B. das Na-Salz der p-n-Dodecylbenzölsulfonsäure kommen infrage, auch Gemische von Emulgatoren können eingesetzt werden.

15 Die Konzentration der Emulgatoren beträgt 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent, bezogen auf Monomeres.

Als Katalysatoren kommen die bei der Emulsionspolymerisation üblicherweise angewandten wasserlöslichen Verbindungen infrage,

20 wie wasserlösliche Azoinitiatoren, z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid oder ähnliche, in der Literatur (siehe z. B. Nuyken und Kerber, Makromol. Chem. 179 (1978), Seiten 2845 bis 2857) beschriebene Verbindungen, außerdem Persulfate, gegebenenfalls kombiniert mit einer reduzierenden Komponenten, wie wasserlösliches Bisulfat, Wasserstoffperoxid, kombiniert mit reduzierenden

25 Komponenten, wie Bisulfit, Hydrazin oder Ascorbinsäure; auch können Kombinationen aus den genannten Katalysatoren eingesetzt werden, gegebenenfalls in Gegenwart aktivierender Komponenten, wie

30 z. B. Kupfersalze. Es werden die üblichen Konzentrationen angewendet, d. h. ... bis ... Gewichtsprozent, vorzugsweise ... bis ... Gewichtsprozent.

ORIGINAL INSPECTED

COPY

- 7 -
9.

Von den aufgeführten Initiatoren sind wasserlösliche Azoinitiatoren bevorzugt. Besonders bevorzugt wird 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid.

- 5 Die Temperatur sollte bei den Emulsionspolymerisaten 40 bis 90 °C, vorzugsweise 50 bis 70 °C, betragen. Die für einzelne der angeführten Initiatoren optimale Temperatur ist leicht aus den literaturbekannten Initiatorzerfallsdaten zu ermitteln. Gleiches gilt für das Phasenverhältnis Monomer/Wasser, das sich im Bereich 1/10 bis
10 1/1 bewegen sollte.

- Bei der Lösungspolymerisation können z. B. folgende Lösungsmittel eingesetzt werden: aliphatisch gesättigte Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Butylacetat o. ä., aromatische Kohlenwasserstoffe, wie
15 Toluol, Xylol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Diethylester o.ä.

Die Menge sollte so gewählt werden, daß eine einwandfreie Durchmischung und andererseits eine problemlose Abführung der Polymerisationswärme möglich ist.

20

- Als Katalysatoren bei der Lösungspolymerisation kommen z. B. infrage: organische Peroxide, wie Benzylperoxid, Lauroylperoxid o. ä.; Percarbonate, wie Isopropylpercarbonat, Cyclohexylpercarbonat; Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril etc. Azoinitiatoren sind
25 bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur sollte zwischen 30 und 110 °C liegen.

- Auch die Herstellung der Mischpolymerisate mit bis zu 30 Gewichtsprozent an aliphatischen Acrylsäureestern mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen geht nach den oben beschriebenen Methoden vor sich. Als
30 aliphatische Acrylsäureester mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil kommen infrage: n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Iso-

COPY

- 8 -
10.

hexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, n-Decylacrylat, Isodecylacrylat. Bevorzugt sind Acrylester, die n-Acrylate, wie n-Butylacrylat.

- 5 Das Einbringen der schlagzäh machenden Komponente in das Polyvinylchlorid kann durch alle bekannten Verfahren des Modifizierens durchgeführt werden, nämlich durch Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid auf die schlagzäh machende Komponente oder durch beliebige Art des Mischens von Polyvinylchlorid mit der schlagzäh machenden
- 10 Komponente, z. B. durch Mischen im festen Zustand auf einem Walzenmischer, einem Banbury-Mischer, einem Plastographen, einem Compoundier-Extruder oder dergleichen. Gegebenenfalls können die Komponenten auch mittels eines Rippenmischers oder eines Henschel-Mischers vorgemischt werden. Das Polyvinylchlorid und die
- 15 schlagzäh machende Komponente können auch miteinander in Latexform gemischt werden. Man kann den Latex dann auf übliche Weise trocknen, z. B. durch Verdüsen. Bevorzugt ist die Pfropfpolymerisation.
- 20 Dem mit der schlagzäh machenden Komponente vermischten Polyvinylchlorid können übliche Zusätze, wie Stabilisatoren, Weichmacher, Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe und dergleichen zugegeben werden. Diese Zusätze kann man zweckmäßigerweise auch gleich beim Vermischen des Polyvinylchlorids mit der schlagfest machen-
- 25 den Komponente mit einmischen. Nähere Einzelheiten sind der einschlägigen Fachliteratur, beispielsweise der Monographie Gächter-Müller, Handbuch der Kunststoff-Additive, Hanser-Verlag, 1979, zu entnehmen.
- 30 Bei der Wertung der Transparenz ist zu bedenken, daß Polyvinylchlorid aufgrund seiner Neigung zur Zersetzung beim Verarbeitungsprozeß, verglichen mit anderen Thermoplasten, in besonderer Weise

M.

stabilisiert werden muß. Hierdurch wird die Transparenz, verglichen mit anderen Thermoplasten, verschlechtert. Masse-Polyvinylchlorid als reinstes Polyvinylchlorid sollte die bei diesen Thermoplasten größtmöglicher Transparenz zeigen. Wenn daher ein schlagfestes, d. h. modifiziertes Polyvinylchlorid Transparenzen aufweist, die nahe an die Transparenz des reinen Masse-Polyvinylchlorid heranreichen, so sollten diese Transparenzen annähernd das auf diesem Gebiet höchstmögliche darstellen.

- 10 Dabei muß weiterhin in Betracht gezogen werden, daß die Transparenz, auch bei Masse-Polyvinylchlorid, von der jeweiligen Rezeptur, d. h. den (für die Verarbeitung unerläßlichen) Zusätzen an Gleitmittel, Stabilisatoren und dergleichen abhängig ist und nur für absolut gleiche Rezepturen und natürlich gleiche Schichtdicken Vergleiche
- 15 gezogen werden dürfen.

Für die im nachfolgenden zur Erläuterung angeführten Beispiele wurde folgende Konfektionierungsrezeptur verwendet:

| | | | |
|----|--|------|---------------|
| 20 | Polyvinylchlorid (bzw. modifiziertes Polyvinylchlorid) | 100 | Gewichtsteile |
| | Ba-Cd-Stabilisator | 2,5 | Gewichtsteile |
| | Polyethylen-Gleitmittel | 0,15 | Gewichtsteile |
| | Polymethylmethacrylat-Verarbeitungshilfsmittel | 1,2 | Gewichtsteile |
| 25 | Flüssiger partieller Fettsäureester des Glycerins | 0,4 | Gewichtsteile |
| | Festes neutrales Glycerin-Esterwachs | 0,4 | Gewichtsteile |

- 30 Zur Herstellung der Prüfkörper wurden zunächst Walzfelle bei 185 °C Walzentemperatur und 5 Minuten Walzdauer hergestellt. Nach verpressen zu 2 bzw. 4 mm dicken Platten wurden die in Tabelle 1 ange-

gegebenen Transmissions-, Haze- bzw. Kerbschlagzähigkeitsmessungen vorgenommen.

5 Wie die nachfolgenden Beispiele ausweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen eine hohe Schlagzähigkeit bei hoher Transparenz.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert. (VE-Wasser bedeutet vollentsalztes Wasser.)

10

A) Herstellung des Poly-Acrylsäureesters

Beispiel 1

15 In einem 2 l-Stahlautoklaven mit Rührer, Temperierung sowie Einrichtungen zum Evakuieren, Begasen mit N_2 , Einfüllen und Zudosieren von Reaktanten (Hersteller z. B. Fa. SFS/Buechi, Uster, Schweiz) werden vorgelegt.

20 20 Teile (250 g) Phenoxyethoxyethylacrylat
76 Teile (950 g) VE-Wasser
0,24 Teile (3 g) Natriumdodecylsulfonat

In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben

25

0,04 Teile (0,5 g) 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid
4 Teile (50 g) VE-Wasser

30 Nach Erfüllen und Spülen mit N_2 wird das Gemisch unter 1 bar N_2 -Überdruck auf 60 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens werden 5 ml der Initiator-Lösung zugegeben, der Rest wird gleichmäßig im Verlauf von 120 Minuten nach dem Ende des Aufheizens zudosiert

- 11 -
13.

und die Reaktionstemperatur auf 60 °C gehalten. Nach weiteren 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und erhält einen weißen, stabilen Acrylat-Latex mit 19,6 Gewichtsprozent Feststoff, d. h. der Umsatz beträgt ca. 98 Gewichtsprozent. Der Gelgehalt in Tetrahydrofuran liegt zwischen 50 und 65 Gewichtsprozent.

Beispiel 1a

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei im Reaktor zusätzlich 0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat vorgelegt werden. Feststoff 19,7 Gewichtsprozent entsprechend ca. 98 Gewichtsprozent Umsatz. Der Gelgehalt in Tetrahydrofuran liegt zwischen 70 und 85 Gewichtsprozent.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden vorgelegt

20 Teile (250 g) Phenoxyethoxyethylacrylat
76 Teile (950 g) VE-Wasser
20 0,24 Teile (3 g) Natriumlaurat

In zwei Vorlagen der Dosiereinrichtung werden gegeben

Vorlage 1

25 0,002 Teile (0,025 g) Ascorbinsäure gelöst in
2 Teilen (25 g) VE-Wasser

Vorlage 2

30 0,002 Teile (0,025 g) H₂O₂ gelöst in
2 Teilen (25 g) VE-Wasser

Nach Entgasen und Spülen mit N₂ wurde der Reaktorinhalt unter 2 bar N₂-Überdruck auf 60 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens

. 14.

werden jeweils 2 ml der Initiatorkomponenten aus Vorlage 1 und Vorlage 2 zugegeben, der Rest wird gleichmäßig im Verlauf von 120 Minuten nach dem Ende des Aufheizens zudosiert und die Reaktionstemperatur auf 60 °C gehalten. Nach weiteren 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und erhält einen weißen, stabilen Acrylat-Latex mit 19,6 Gewichtsprozent Feststoff, d. h. der Umsatz beträgt ca. 98 Gewichtsprozent. Der Gelgehalt in Tetrahydrofuran liegt zwischen 50 und 65 Gewichtsprozent.

10 Beispiel 2a

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei im Reaktor zusätzlich 0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat vorgelegt werden. Feststoff 19,8 Gewichtsprozent entsprechend ca. 98 Gewichtsprozent Umsatz. Der Gelgehalt in Tetrahydrofuran liegt zwischen 70 und 85 Gewichtsprozent.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt Phenoxyethoxyethylacrylat 20 Teile (250 g) Phenoxyethoxyethoxyethylacrylat eingesetzt werden. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den für Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 3a

25

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt Phenoxyethoxyethylacrylat 20 Teile (250 g) Phenoxyethoxyethoxyethylacrylat eingesetzt werden und zusätzlich im Reaktor 0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat vorgelegt werden. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den für Beispiel 1 angegebenen Werten.

30

Beispiel 4

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt 20 Teilen Phenoxyethoxyethylacrylat 17 Teile (212,5 g) Phenoxyethylacrylat und 3 Teile (37,5 g) Butylacrylat vorgelegt werden. In die Dosiereinrichtungsvorlage werden statt 0,04 Teilen (0,5 g) 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid 0,04 Teile (0,5 g) Kaliumpersulfat gegeben. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den für Beispiel 1 angegebenen Werten.

10 Beispiel 4a

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt 20 Teilen Phenoxyethoxyethylacrylat 17 Teile (212,5 g) Phenoxyethylacrylat und 3 Teile (37,5 g) Butylacrylat sowie zusätzlich 0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat vorgelegt werden. In die Dosiereinrichtungsvorlage werden statt 0,04 Teilen (0,5 g) 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid 0,04 Teile (0,5 g) Kaliumpersulfat gegeben. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den für Beispiel 1a angegebenen Werten.

20 Beispiel 5

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt 20 Teilen Phenoxyethoxyethylacrylat eine Mischung aus 18 Teilen (225 g) Phenoxyethoxyethylacrylat und 2 Teilen (25 g) Butylacrylat vorgelegt werden. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den unter Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 5a

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei statt 20 Teilen Phenoxyethoxyethylacrylat eine Mischung aus 18 Teilen (225 g) Phenoxyethoxyethylacrylat und 2 Teilen (25 g) Butylacrylat sowie 0,2 Teilen (2,5 g) Diallylphthalat vorgelegt werden. Umsatz und Gelgehalt entsprechen den unter Beispiel 1a angegebenen Werten.

B) Herstellung der Mischung aus Polyvinylchlorid und Polyacrylsäure-
ester

a) Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid mit Polyacrylsäureester

5

Beispiele 6 bis 15

In einem 2 l-Stahlautoklaven der unter A) beschriebenen Bauart wer-
den vorgelegt

10

50 Teile (200 g) Polyacrylat-Latex, hergestellt nach den Bei-
spielen 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a, 4, 4a, 5 und 5a
(dies entspricht jeweils ca. 40 g festem Poly-
meren und 160 g Wasser)

15

160 Teile (640 g) VE-Wasser
0,03 Teile (0,12 g) Sorbitmonolaurat
0,08 Teile (0,32 g) Lauroylperoxid
0,06 Teile (0,24 g) Dicetylperoxodicarbonat

20

Nachdem das vorgelegte Gemisch entgast und mit Stickstoff gespült
ist, werden unter Rühren bei 200 bis 300 U/min 90 Teile (360 g) Vi-
nylchlorid in den Autoklaven eingedrückt und anschließend die Rühr-
drehzahl auf 350 U/min erhöht.

25

Dann werden

0,4 Teile (1,6 g) Hydroxyethylcellulose gelöst in
50 Teilen (200 g) VE-Wasser

30

zugegeben und 2 bar N₂-Druck aufgegeben.

- 16 -
17.

Der Reaktorinhalt wird auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur bis zum Druckabfall um 3 bar innerhalb von ca. 6 Stunden auspolymerisiert.

- 5 Nach Erkalten, Rest-VC-Entgasung, Waschen und Trocknen erhält man rieselfähiges Pulver, das ...

- 10 Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen. Es wurde die vorher angegebene Stabilisierungsrezeptur angewendet (Seite 9).

Beispiel 16 bis 23

- 15 In einem 2 l-Stahlautoklaven der unter A) beschriebenen Bauart werden vorgelegt

- | | | |
|----|---------------------|---|
| 20 | 37,5 Teile (150 g) | Polyacrylat-Latex, hergestellt nach den Beispielen 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a, 5 und 5a (dies entspricht jeweils ca. 30 g festem Polymeren und 120 g Wasser) |
| | 160 Teile (640 g) | VE-Wasser |
| | 0,03 Teile (0,12 g) | Sorbitmonolaurat |
| | 0,08 Teile (0,32 g) | Lauroylperoxid |
| 25 | 0,06 Teile (0,24 g) | Dicetylperoxodicarbonat |

- Nachdem das vorgelegte Gemisch entgast und mit Stickstoff gespült ist, werden unter Rühren bei 200 bis 300 U/min 92,5 Teile (370 g) Vinylchlorid in den Autoklaven eingedrückt und anschließend die
- 30 Rührdrehzahl auf 350 U/min erhöht.

Dann werden

0,4 Teile (1,6 g) Hydroxyethylcellulose gelöst in
50 Teilen (200 g) VE-Wasser

5

zugegeben und 2 bar N_2 -Druck aufgegeben. Der Reaktorinhalt wird
auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur bis zum Druckab-
fall um 3 bar innerhalb von ca. 6 Stunden auspolymerisiert. Nach Er-
kalten, Rest-VC-Entgasung, Waschen und Trocknen erhält man riesel-
fähige Pulver, deren mittlere Korndurchmesser bei 100 bis 150
µm liegen.

10

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1
zu entnehmen. Es wurde die vorher angegebene Stabilisierungsrezeptur
angewendet (Seite 9).

15

b) Mischen von PA und Emulsions-Polyvinylchlorid (E-PVC)

Beispiel 24

20

100 Teile (5 000 g) E-PVC-Latex mit 45 % PVC (Herstellung z. B.
nach DE-OS 25 31 780) und
22,5 Teile (1 125 g) PA-Latex (mit 20 Gewichtsprozent Polymeran-
teil, Herstellung nach Beispiel 1a)

25

werden zusammen in einer Nubiosa-Laborsprühtrocknungsanlage
sprühgetrocknet. Man erhält ein begrenzt rieselfähiges Pulver. Er-
mittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1
zu entnehmen. Es wurde die auf Seite 9 angegebene Stabilisierungs-
rezeptur angewendet.

30

Tabelle 1

| | Modifiziertes Polyvinylchlorid | Transmission, Schichtdicke 2 mm, Wellen- länge 600 nm | Haze H (Kon- trasttrübung) nach ASTM D 1003, Schicht- dicke 2 mm, Wellenlänge 600 nm in % | Kerbschlag- zähigkeit in kJ/m^2 , 4 mm Preß- platten nach DIN 53 453 | Modifizier- kompo- nente in % |
|----|---|--|---|--|--|
| 5 | | | | | |
| 10 | Masse- Poly- vinylchlorid nach DE-OS 15 20 595 (Standardpro- be) | 81 | 0,92 | 2 | 0 |
| 15 | DE-AS 20 13 020 DE-PS 24 56 278 | - 73 | - 24,4 | 6 5 | 10 8 |
| 20 | Erfindungs- gemäß Beispiel 6 Beispiel 7 Beispiel 8 | 82 82 79 | 8,8 8,6 9,3 | 21 23 20 | 10 10 10 |
| 25 | Beispiel 9 Beispiel 10 Beispiel 11 Beispiel 12 Beispiel 13 | 79 78 77 77 78 | 9,5 13,6 14,2 15,0 13,7 | 22 24 27 14 15 | 10 10 10 10 10 |
| 30 | Beispiel 14 Beispiel 15 | 77 76 | 11,9 10,4 | 23 24 | 10 10 |

Tabelle 1 - Fortsetzung

| | | | | | |
|----|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------|
| 5 | Modifiziertes Polyvinylchlorid | Transmission, Schichtdicke 2 mm, Wellenlänge 600 nm | Haze H (Kontrasttrübung) nach ASTM D 1003, Schichtdicke 2 mm, Wellenlänge 600 nm in % | Kerbschlagzähigkeit in kJ/m^2 , 4 mm Preßplatten nach DIN 53 453 | Modifizierende Komponente in % |
| 10 | Beispiel 16 | 84 | 8,0 | 14 | 7,5 |
| | Beispiel 17 | 84 | 8,2 | 15 | 7,5 |
| | Beispiel 18 | 80 | 8,7 | 13 | 7,5 |
| | Beispiel 19 | 81 | 8,9 | 16 | 7,5 |
| | Beispiel 20 | 77 | 14,1 | 17 | 7,5 |
| 15 | Beispiel 21 | 77 | 15,6 | 17 | 7,5 |
| | Beispiel 22 | 78 | 11,3 | 14 | 7,5 |
| | Beispiel 23 | 78 | 10,9 | 16 | 7,5 |
| | Beispiel 24 | 78 | 16,0 | 22 | 10 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.